

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
22. Januar 2004 (22.01.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2004/007415 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C07C 51/09,
67/10, 67/343, 67/303, 51/36

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2003/007151

(22) Internationales Anmeldedatum:
4. Juli 2003 (04.07.2003)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
102 31 291.5 10. Juli 2002 (10.07.2002) DE
102 40 781.9 30. August 2002 (30.08.2002) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): BASF AKTIENGESellschaft [DE/DE];
67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und
(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): BASSLER, Peter
[DE/DE]; Maria-Mandel-Str.18, 68519 Viernheim (DE).
MAIXNER, Stefan [DE/DE]; Königsacker 53, 68723
Schwetzingen (DE). SCHEIDEL, Jens [DE/DE]; Bütte-
mer Weg 12, 69493 Hirschberg (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESellschaft; 67056 Ludwigshafen (DE).

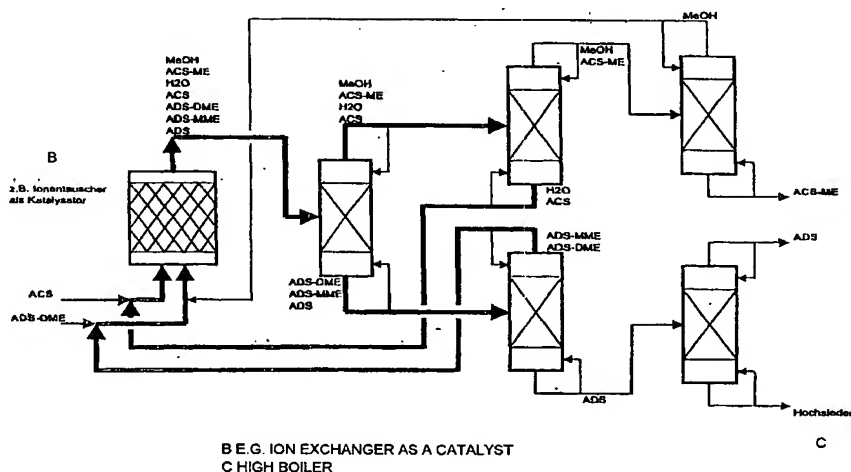
(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT,
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR,
CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE,
GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR,
KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK,
MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT,
RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR,
TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH,
GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW),

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: METHOD FOR THE PRODUCTION OF A DICARBOXYLIC ACID FROM ACRYLIC ACID

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG EINER DICARBONSÄURE AUSGEHEND VON ACRYLSÄURE



(57) Abstract: Disclosed is a method for producing a dicarboxylic acid of formula (I) $\text{H-OOC-(n-C}_4\text{H}_x\text{)-COO-H}$, in which x represents 6 or 8, from acrylic acid. Said method is characterized by the fact that a) a dicarboxylic acid diester of formula (II) $\text{R}^1\text{-OOC-(n-C}_4\text{H}_x\text{)-COO-R}^2$, in which x represents 6 or 8 and R^1 , R^2 independently represent C_1 -, C_2 -, C_3 -, C_4 -alkyl, aryl, heteroaryl and can be identical or different, is reacted with acrylic acid so as to obtain a dicarboxylic acid of formula (I) and a mixture of acrylic acid ester of formula $\text{C}_2\text{H}_3\text{-COOR}^1$ and $\text{C}_2\text{H}_3\text{-COOR}^2$, in which R^1 and R^2 have the meanings mentioned above; b) the dicarboxylic acid of formula (I) obtained in step (a) is separated from the reaction mixture obtained in step (a); c) the $\text{C}_2\text{H}_3\text{-COOR}^1$, $\text{C}_2\text{H}_3\text{-COOR}^2$, or the mixtures thereof obtained in step (a) are dimerized so as to obtain n-butene dicarboxylic acid diester; and d) the dicarboxylic acid diester obtained in step (c) is split into the corresponding dicarboxylic acid of formula (I).

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]



eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

Veröffentlicht:

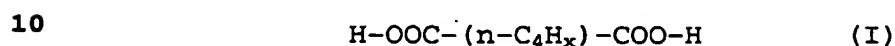
— mit internationalem Recherchenbericht

(57) Zusammenfassung: Verfahren zur Herstellung einer Dicarbonsäure der Formel (I) $\text{H-OOC-(n-C}_4\text{H}_x\text{)-COO-H}$, mit x : 6 oder 8 ausgehend von Acrylsäure dadurch gekennzeichnet, daß man a) einen Dicarbonsäurediester der Formel (II) $\text{R}^1\text{-OOC-(n-C}_4\text{H}_x\text{)-COO-R}^2$, mit x : 6 oder 8 R^1 , R^2 unabhängig voneinander C_1 -, C_2 -, C_3 -, C_4 -Alkyl, Aryl, Heteroaryl und gleich oder unterschiedlich sein können mit Acrylsäure umgesetzt unter Erhalt einer Dicarbonsäure der Formel (I) und einem Gemisch von Acrylsäureester der Formel $\text{C}_2\text{H}_3\text{-COOR}^1$ und $\text{C}_2\text{H}_3\text{-COOR}^2$, wobei R^1 und R^2 die genannten Bedeutungen haben, b) die in Schritt (a) erhaltene Dicarbonsäure der Formel (I) aus dem in Schritt (a) erhaltenen Reaktionsgemisch abtrennt, c) die in Schritt (a) erhaltenen $\text{C}_2\text{H}_3\text{-COOR}^1$, $\text{C}_2\text{H}_3\text{-COOR}^2$ oder deren Gemische unter Erhalt von n -Butendicarbonsäurediester dimerisiert und d) die in Schritt (c) erhaltenen Dicarbonsäurediester in die entsprechende Dicarbonsäure der Formel (I) spaltet.

Verfahren zur Herstellung einer Dicarbonsäure ausgehend von
Acrylsäure

5 Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung
einer Dicarbonsäure der Formel (I)



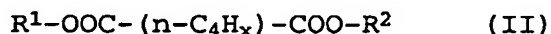
mit

15 x: 6 oder 8

ausgehend von Acrylsäure

dadurch gekennzeichnet, daß man

20 a) einen Dicarbonsäurediester der Formel (II)



25 mit

x: 6 oder 8

30 R^1 , R^2 unabhängig voneinander C_1 -, C_2 -, C_3 -, C_4 -Alkyl, Aryl,
Heteroaryl und gleich oder unterschiedlich sein können

35 mit Acrylsäure umgesetzt unter Erhalt einer Dicarbonsäure der
Formel (I) und einem Gemisch von Acrylsäureester der Formel
 $\text{C}_2\text{H}_3\text{-COOR}^1$ und $\text{C}_2\text{H}_3\text{-COOR}^2$, wobei R^1 und R^2 die genannten Be-
deutungen haben,

b) die in Schritt a) erhaltene Dicarbonsäure der Formel (I)
aus dem in Schritt a) erhaltenen Reaktionsgemisch abtrennt,

40 c) die in Schritt a) erhaltenen $\text{C}_2\text{H}_3\text{-COOR}^1$, $\text{C}_2\text{H}_3\text{-COOR}^2$ oder
deren Gemische unter Erhalt von n-Butendicarbonsäurediester
dimerisiert und

45 d) die in Schritt c) erhaltenen Dicarbonsäurediester in die
entsprechende Dicarbonsäure der Formel (I) spaltet.

Verfahren zur Herstellung von n-Buten-dicarbonsäure-dimethylester, also Dicarbonsäurediester (II) mit $x=6$ und $R^1=R^2=\text{Methyl}$, ausgehend von Acrylsäuremethylester sind an sich bekannt.

- 5 So beschreibt US 3,013,066 in Beispiel XX und XXI die Dimerisierung von Methylacrylat in Gegenwart von Rutheniumchlorid als Katalysator. In Beispiel XX wird dabei n-Buten-dicarbonsäure-dimethylester nach destillativer Abtrennung aus dem Produktgemisch als Fraktion II in einer Ausbeute von nur 24 % und in Beispiel
10 XXI als Fraktion III in einer Ausbeute von nur 37 %, bezogen jeweils auf eingesetztes Methylacrylat, erhalten.

- US 4,638,084 beschreibt in Beispiel I die Dimerisierung von Methylacrylat in Gegenwart von Chloro-bis(ethylene)-rho-
15 dium(I)-dimer und Silber-tetrafluoroborat als Katalysator. Bei einem Umsatz von 100 % wurde n-Buten-dicarbonsäure-dimethylester in einer Ausbeute von nur 60 %, bezogen auf eingesetztes Methylacrylat, erhalten, bestimmt mittels NMR.

- 20 EP-A-475 386 beschreibt die Dimerisierung von Methylacrylat in Gegenwart spezifischer Rhodium-Komplexe als Katalysator. Gemäß Beispiel 4 wird ein Umsatz von 97 % zu n-Buten-dicarbonsäure-dimethylester erzielt, bestimmt mittels NMR.

- 25 Als technisch wichtiges Produkt ist allerdings üblicherweise nicht n-Buten-dicarbonsäure-dimethylester gefragt, sondern eine Dicarbonsäure (I), insbesondere Adipinsäure, also Dicarbonsäure (I) mit $x=6$. Adipinsäure stellt ein wichtiges Zwischenprodukt bei der Herstellung von Polymerweichmachern, von Polyesterolen,
30 beispielsweise für Polyurethane, und ein Ausgangsmonomer zur Herstellung technisch bedeutsamer Polymere, wie Nylon6.6, dar.

- Gemäß US 3,013,066, Beispiel XX und XXI, kann der bei der Dimerisierung erhaltene n-Buten-dicarbonsäure-dimethylester nach
35 Abtrennung aus dem Produktgemisch anschließend zum Adipinsäure-dimethylester hydriert und durch Verseifung des Adipinsäurediesters die Adipinsäure erhalten werden.

- Das in US 3,013,066 beschriebene Verfahren zur Herstellung von
40 Adipinsäure ausgehend von Acrylsäuremethylester umfaßt also nachteiligerweise eine Vielzahl von Verfahrensschritten für die Herstellung von vier Zwischenprodukten, nämlich Acrylsäure, Acrylsäuremethylester, n-Buten-dicarbonsäure-dimethylester, Adipinsäure-dimethylester, wobei zu berücksichtigen ist, daß zusätz-
45 lich zu der Acrylsäureveresterung und der Hydrierung des n-Buten-dicarbonsäure-dimethylesters zu Adipinsäure-dimethylester ebenso ein Trennschritt erforderlich ist, wie nach der Verseifung des

Adipinsäure-dimethylesters die Abtrennung der erhaltenen Adipinsäure aus dem Produktgemisch.

Zudem muß der in den beschriebenen Verfahren zur Dimerisierung
5 eingesetzte Acrylsäuremethylester bekanntermaßen zunächst aus Acrylsäure durch Veresterung hergestellt werden, wobei ebenfalls mindestens ein Trennschritt zum Erhalt des Esters in Reinform erforderlich ist.

10 Der vorliegenden Erfindung lag die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren bereitzustellen, das die Herstellung einer Dicarbonsäure (I), insbesondere Adipinsäure, aus Acrylsäure auf technisch einfache und wirtschaftliche Weise ermöglicht.

15 Demgemäß wurde das eingangs definierte Verfahren gefunden.

Erfindungsgemäß setzt man in Schritt a) Acrylsäure mit einem Dicarbonsäurediester der Formel (II)

20
$$R^1-OOC-(n-C_4H_x)-COO-R^2 \quad (II)$$

mit

x: 6 oder 8

25 um.

In Formel (II) sind R^1 , R^2 unabhängig voneinander C_1 -, C_2 -, C_3 -, C_4 -Alkyl, wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, n-Butyl, i-Butyl,
30 s-Butyl, t-Butyl, vorzugsweise Methyl, Aryl, wie Phenyl, oder Heteroaryl, vorzugsweise sind R^1 , R^2 unabhängig voneinander C_1 -, C_2 -, C_3 -, C_4 -Alkyl, wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, n-Butyl, i-Butyl, s-Butyl, t-Butyl, insbesondere Methyl.

35 R^1 , R^2 können unterschiedlich sein. In einer bevorzugten Ausführungsform sind R^1 , R^2 gleich. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform sind R^1 und R^2 gleich und stehen beide für Methyl.

Im Falle von $x=8$ stellt die dem Dicarbonsäureester der Formel
40 (II) zugrunde liegende Dicarbonsäure Adipinsäure dar.

Die entsprechenden Adipinsäurediester der Formel (II) und ihre Herstellung sind an sich bekannt. So können die Adipinsäurediester beispielsweise durch doppelte Carbonylierung von Butadien
45 in Gegenwart von Alkoholen, wie Methanol, erhalten werden.

In einer bevorzugten Ausführungsform kann man den in dem erfindungsgemäßen Verfahren in Schritt c) erhaltenen Butendicarbonsäureester zu Adipinsäurediester hydrieren. Diese Hydrierung kann in an sich bekannter Weise erfolgen, beispielsweise homogen oder heterogen, vorzugsweise heterogen katalysiert.

Als heterogene Katalysatoren kommen vorzugsweise solche in Betracht, die als katalytische aktive Komponente ein Edelmetall der Gruppe 8 des Periodensystems der Elemente, wie Palladium, Ruthenium, Rhodium, Iridium, Platin, Nickel, Cobalt, Kupfer, vorzugsweise Palladium, enthalten.

Diese Metalle können in ungetragener Form, beispielsweise als Suspensionskatalysatoren, vorzugsweise im Falle von Nickel oder Cobalt eingesetzt werden.

Diese Metalle können in getragener Form, beispielsweise auf Aktivkohle, Metalloxide, Übergangsmetalloxide, insbesondere Aluminiumoxid, Siliziumdioxid, vorzugsweise als Festbettkatalysatoren, eingesetzt werden.

Der bei dieser Hydrierung erhaltene Adipinsäurediester kann vorteilhaft in Schritt a) eingesetzt werden.

Im Falle von $x=6$ stellt die dem Dicarbonsäureester der Formel (II) zugrunde liegende Dicarbonsäure n-Butendicarbonsäure oder ein Gemisch isomerer n-Butendicarbonsäureester dar.

Die entsprechenden n-Butendicarbonsäurediester der Formel (II) und ihre Herstellung sind an sich bekannt. So können die n-Butendicarbonsäurediester beispielsweise durch Dimerisierung von Acrylsäureester, wie sie in den eingangs genannten US 3,013,066, US 4,638,084, EP-A-475 386 oder auch in J. Am. Chem. Soc. 87 (1965) 5638-5645 oder J. Molecular Catalysis 29 (1985) 65-76 oder dem erfindungsgemäßen Schritt c) nachfolgend beschrieben ist, erhalten werden.

Die in Schritt a) eingesetzte Acrylsäure sowie Verfahren zu ihrer Herstellung sind bekannt. So kann Acrylsäure beispielsweise durch Gasphasenoxidation von Propen oder Propan in Gegenwart heterogener Katalysatoren erhalten werden.

Üblicherweise werden Acrylsäure bei der Lagerung oder Verarbeitung ein oder mehrere Stabilisatoren zugesetzt, die beispielsweise die Polymerisation oder Zersetzung der Acrylsäure vermeiden

oder reduzieren, wie p-Methoxy-Phenol oder 4-Hydroxy-2,2,4,4-piperidin-N-oxid ("4-Hydroxy-TEMPO").

Solche Stabilisatoren können vor dem Einsatz der Acrylsäure in dem erfindungsgemäßen Verfahren teilweise oder vollständig entfernt werden. Die Entfernung der Stabilisatoren kann nach an sich dafür bekannten Verfahren, wie Destillation, Extraktion oder Kristallisation, erfolgen.

10 Solche Stabilisatoren können in der Acrylsäure in der zuvor eingesetzten Menge verbleiben.

Weiterhin können Acrylsäureester beispielsweise durch Veresterung von Acrylsäure mit den entsprechenden Alkoholen in Gegenwart homogener Katalysatoren, wie p-Toluolsulfonsäure, erhalten werden.

Die Umsetzung des Dicarbonsäureesters der Formel (II) mit Acrylsäure kann unkatalytisch erfolgen.

20 In einer vorteilhaften Ausführungsform kommt der Einsatz eines Homogen- oder Heterogen-Katalysators, insbesondere eines Heterogen-Katalysators, in Betracht. Als Katalysator kann vorzugsweise eine anorganische oder organische, Lewis- oder Brönstedt-saure Verbindung eingesetzt werden. Im Falle von organischen Verbindungen können vorteilhaft Ionentauscher Anwendung finden. Im Falle von anorganischen Verbindungen kommen vorteilhaft Oxide mit sauren Zentren in Betracht, wie Zeolithe.

30 In einer weiteren vorteilhaften Ausführungsform kommt der Einsatz eines Homogen-Katalysators zusammen mit einem Heterogen-Katalysator in Betracht. Als Katalysator kann vorzugsweise eine anorganische oder organische, Lewis- oder Brönstedt-saure Verbindung eingesetzt werden.

35 Als Heterogen-Katalysator können im Falle von organischen Verbindungen vorteilhaft Ionentauscher Anwendung finden; im Falle von anorganischen Verbindungen kommen vorteilhaft Oxide mit sauren Zentren in Betracht, wie Zeolithe.

40 Als Homogen-Katalysator kann im Falle von organischen Verbindungen vorteilhaft p-Toluolsulfonsäure Anwendung finden; im Falle von anorganischen Verbindungen kommen vorteilhaft Schwefelsäure oder Phosphorsäure in Betracht.

Homogen- und Heretogen-Katalysator können dabei gleichzeitig oder nacheinander eingesetzt werden, wie zuerst den Homogen- und dann den Heterogen-Katalysator oder zuerst den Heterogen- und dann den Homogen-Katalysator.

5

In einer weiteren vorteilhaften Ausführungsform kommt der Einsatz eines Homogen-Katalysators in Betracht. Als Katalysator kann vorzugsweise eine anorganische oder organische, Lewis- oder Brönstedt-saure Verbindung eingesetzt werden.

10

Im Falle von organischen Verbindungen kann vorteilhaft p-Toluolsulfonsäure Anwendung finden; im Falle von anorganischen Verbindungen kommen vorteilhaft Schwefelsäure oder Phosphorsäure in Betracht.

15

Die Umsetzung gemäß Schritt a) kann in einem Reaktor, wie einem Rührkessel, einer Kesselkaskade, wie einer Rührkesselkaskade, oder in einer Destillationsvorrichtung, vorzugsweise einer solchen mit Reaktionsgefäß, vorteilhaft in einer Reaktivdestillati-

20 onskolonne, insbesondere einer solchen mit einer Trennwand, durchgeführt werden.

Führt man die Umsetzung in einer Destillationsvorrichtung durch, so kann im Falle der Umsetzung gemäß Schritt a) in Gegenwart
25 eines Katalysators vorteilhaft dieser Katalysator im Bereich zwischen dem Sumpf und dem Kopf der Destillationsvorrichtung eingebaut werden.

In Schritt a) erhält man ein Reaktionsgemisch, enthaltend eine
30 Dicarbonsäure der Formel (I) und ein Gemisch von Acrylsäureester der Formel $C_2H_3-COOR^1$ und $C_2H_3-COOR^2$, wobei R^1 und R^2 die genannten Bedeutungen haben. Das Reaktionsgemisch kann weiterhin Dicarbonsäurediester der Formel (II), Acrylsäure, Dicarbonsäuremonoester der Formel $R^1 - OOC - (n-C_4H_x) - COOH$ oder

35 $HOOC - (n-C_4H_x) - COO - R^2$, wobei R^1 , R^2 und x die bereits genannten Bedeutungen haben, R^1OH , R^2OH , Wasser oder deren Gemische enthalten.

Gemäß erfindungsgemäßem Schritt b) trennt man die erhaltene
40 Dicarbonsäure der Formel (I) aus dem in Schritt a) erhaltenen Reaktionsgemisch ab.

Die Abtrennung gemäß Schritt b) kann dabei in einem von Schritt a) separaten Schritt erfolgen. Setzt man beispielsweise im
45 Schritt a) einen der genannten Kessel oder der genannten Kesselkaskade ein, so kann das Produktgemisch dem Kessel oder dem letzten Kessel der Kesselkaskade entnommen und anschließend durch an

sich bekannte Trennoperationen, wie Destillation, Extraktion oder Kristallisation, in einem oder in mehreren Schritten die Dicarbonsäure der Formel (I) aus dem in Schritt a) erhaltenen Reaktionsgemisch abgetrennt werden.

5

Ein solches Verfahren ist schematisch in Abbildung 1 am Beispiel der Umsetzung von Adipinsäuredimethylester mit Acrylsäure dargestellt. In der Zeichnung bedeuten

10 MeOH:	Methanol
ACS:	Acrylsäure
ACS-ME:	Acrylsäuremethylester
ADS:	Adipinsäure
ADS-MME:	Adipinsäuremonomethylester
15 ADS-DME:	Adipinsäuredimethylester
H ₂ O:	Wasser
Gerastertes Feld:	Optionaler Katalysator

In einer vorteilhaften Ausführungsform können Schritt a) und b) 20 teilweise oder vollständig zusammen ausgeführt werden. Dabei kommt vorzugsweise die Umsetzung gemäß Schritt a) in einer Destillationsvorrichtung in Betracht.

In einer vorteilhaften Ausführungsform kann die Destillationsvorrichtung so betrieben werden, daß die Dicarbonsäure als von dem 25 übrigen Reaktionsgemisch separate Komponente erhalten wird. Schematisch ist dies in Zeichnung 2 und 4, wiederum beispielhaft anhand der Umsetzung von Adipinsäuredimethylester mit Acrylsäure dargestellt, wobei die Abkürzungen die bereits genannten Bedeutungen haben. 30

In einer weiteren vorteilhaften Ausführungsform kann die Destillationsvorrichtung so betrieben werden, daß die Dicarbonsäure und mindestens einer ihrer Ester, also Dicarbonsäuremonoester, 35 Dicarbonsäurediester oder deren Gemische, als von dem übrigen Reaktionsgemisch separate Komponente erhalten wird und aus diesem Gemisch anschließend die Dicarbonsäure abgetrennt wird. Schematisch ist dies in Zeichnung 3, wiederum beispielhaft anhand der Umsetzung von Adipinsäuredimethylester mit Acrylsäure dargestellt, wobei die Abkürzungen die bereits genannten Bedeutungen haben. 40

Aus Schritt b) kann im Falle von $x=8$ Adipinsäure erhalten werden.

45 Im Falle von $x=6$ kann aus Schritt b) n-Butendicarbonsäure erhalten werden.

In einer bevorzugten Ausführungsform kann man die in dem erfindungsgemäßen Verfahren in Schritt b) erhaltene Butendicarbonsäure zu Adipinsäure hydrieren. Diese Hydrierung kann in an sich bekannter Weise erfolgen, beispielsweise homogen oder heterogen, vorzugsweise heterogen katalysiert.

Als heterogene Katalysatoren kommen vorzugsweise solche in Betracht, die als katalytisch aktive Komponente ein Edelmetall der Gruppe 8 des Periodensystems der Elemente, wie Palladium, Ruthenium, Rhodium, Iridium, Platin, Nickel, Cobalt, Kupfer, vorzugsweise Palladium, enthalten.

Diese Metalle können in ungeträgerter Form, beispielsweise als Suspensionskatalysatoren, vorzugsweise im Falle von Nickel oder Cobalt eingesetzt werden.

Diese Metalle können in geträgerter Form, beispielsweise auf Aktivkohle, Metalloxide, Übergangsmetalloxide, insbesondere Aluminiumoxid, Siliziumdioxid, vorzugsweise als Festbettkatalysatoren, eingesetzt werden.

Erfindungsgemäß dimerisiert man in Schritt c) die in Schritt a) erhaltenen Acrylester $C_2H_3-COOR^1$, $C_2H_3-COOR^2$ oder deren Gemische unter Erhalt von n-Butendicarbonsäurediester.

Verfahren zur Dimerisierung von Acrylester unter Erhalt von n-Butensäureester sind an sich bekannt.

So kann die Dimerisierung vorteilhaft in Gegenwart eines Katalysators durchgeführt werden.

In einer vorteilhaften Ausführungsform kommt der Einsatz eines homogenen Katalysators, wie einer ein Element der Gruppe 8 des Periodensystems der Elemente, insbesondere Rhodium oder Ruthenium, vorzugsweise in Form eines Salzes, wie eines Chlorids, oder einer Komplexverbindung, enthaltender Katalysator. Solche Katalysatoren sowie Verfahren zur Dimerisierung von Acrylester unter Erhalt von n-Butensäurediester in Gegenwart solcher Katalysatoren sind beispielsweise in den eingangs genannten US 3,013,066, US 4,638,084, EP-A-475 386 oder auch in J. Am. Chem. Soc. 87 (1965) 5638-5645 oder J. Molecular Catalysis 29 (1985) 65-76 beschrieben.

Erfindungsgemäß spaltet man den in Schritt c) erhaltenen Dicarbonsäureester in die entsprechende Dicarbonsäure der Formel (I).

Verfahren zur Spaltung eines Esters unter Erhalt der entsprechenden Carbonsäure sind an sich bekannt, beispielsweise aus US-A-5,710,325 oder US-A-5,840,959.

- 5 Im Falle von $x=6$ kann man vorteilhaft die in Schritt d) erhaltene n-Butendicarbonsäure hydrieren unter Erhalt von Adipinsäure.

Diese Hydrierung kann in an sich bekannter Weise erfolgen, beispielsweise homogen oder heterogen, vorzugsweise heterogen katalysiert.

- Als heterogene Katalysatoren kommen vorzugsweise solche in Betracht, die als katalytische aktive Komponente ein Edelmetall der Gruppe 8 des Periodensystems der Elemente, wie Palladium, Ruthenium, Rhodium, Iridium, Platin, Nickel, Cobalt, Kupfer, vorzugsweise Palladium, enthalten.

- Diese Metalle können in ungeträgerter Form, beispielsweise als Suspensionskatalysatoren, vorzugsweise im Falle von Nickel oder Cobalt eingesetzt werden.

- Diese Metalle können in geträgerter Form, beispielsweise auf Aktivkohle, Metalloxide, Übergangsmetalloxide, insbesondere Aluminiumoxid, Siliziumdioxid, vorzugsweise als Festbettkatalysatoren, eingesetzt werden.

- In einer vorteilhaften Ausführungsform kann man im Falle von $x=6$ die Spaltung von n-Butendicarbonsäurediester gemäß Schritt d) durchführen, indem man den in Schritt c) erhaltenen n-Butendicarbonsäureester in Schritt a) zurückführt, diesen n-Butendicarbonsäurediester gemäß Schritt a) zu n-Butendicarbonsäure umsetzt und in Schritt b) n-Butendicarbonsäure als Dicarbonsäure der Formel (I) erhält.

- 35 Dabei kann man besonders vorteilhaft die in Schritt d) erhaltene n-Butendicarbonsäure hydrieren unter Erhalt von Adipinsäure.

Diese Hydrierung kann in an sich bekannter Weise erfolgen, beispielsweise homogen oder heterogen, vorzugsweise heterogen katalysiert.

- Als heterogene Katalysatoren kommen vorzugsweise solche in Betracht, die als katalytische aktive Komponente ein Edelmetall der Gruppe 8 des Periodensystems der Elemente, wie Palladium, Ruthenium, Rhodium, Iridium, Platin, Nickel, Cobalt, Kupfer, vorzugsweise Palladium, enthalten.

Diese Metalle können in ungeträgerter Form, beispielsweise als Suspensionskatalysatoren, vorzugsweise im Falle von Nickel oder Cobalt eingesetzt werden.

- 5 Diese Metalle können in geträgerter Form, beispielsweise auf Aktivkohle, Metalloxide, Übergangsmetalloxide, insbesondere Aluminiumoxid, Siliziumdioxid, vorzugsweise als Festbettkatalysatoren, eingesetzt werden.
- 10 In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform kann man im Falle von $x=6$ den in Schritt c) erhaltenen n-Butendicarbonsäurediester zwischen Schritt c) und d) hydrieren unter Erhalt von Adipinsäurediester.
- 15 Diese Hydrierung kann in an sich bekannter Weise erfolgen, beispielsweise homogen oder heterogen, vorzugsweise heterogen katalysiert.

Als heterogene Katalysatoren kommen vorzugsweise solche in Betracht, die als katalytische aktive Komponente ein Edelmetall der Gruppe 8 des Periodensystems der Elemente, wie Palladium, Ruthenium, Rhodium, Iridium, Platin, Nickel, Cobalt, Kupfer, vorzugsweise Palladium, enthalten.

- 25 Diese Metalle können in ungeträgerter Form, beispielsweise als Suspensionskatalysatoren, vorzugsweise im Falle von Nickel oder Cobalt eingesetzt werden.

Diese Metalle können in geträgerter Form, beispielsweise auf Aktivkohle, Metalloxide, Übergangsmetalloxide, insbesondere Aluminiumoxid, Siliziumdioxid, vorzugsweise als Festbettkatalysatoren, eingesetzt werden.

- Durch Spaltung des Adipinsäurediesters gemäß Schritt d) kann
35 Adipinsäure erhalten werden.

In einer vorteilhaften Ausführungsform kann man die Spaltung des Adipinsäurediesters gemäß Schritt d) durchführen, indem man den erhaltenen Adipinsäurediester in Schritt a) zurückführt, diesen
40 Adipinsäurediester gemäß Schritt a) zu Adipinsäure umsetzt und in Schritt b) Adipinsäure als Dicarbonsäure der Formel (I) erhält.

- Bei den in dem erfindungsgemäßen Verfahren durchgeführten destillativen Trennungen können Azeotrope auftreten, die zu im
45 Sinne der vorliegenden Erfindung unwesentlichen und lediglich geringfügigen Veränderungen der genannten Stoffströme führen können. Die Auftrennung solcher Azeotrope unter Erhalt der in den

erfindungsgemäßen Schritten genannten Stoffen kann nach an sich bekannten Verfahren erfolgen.

Beispiele

5

In den Beispielen 1-3 wurde als Reaktionsgefäß ein Dreihals-Rundkolben mit 500 ml Fassungsvermögen eingesetzt, der vor Versuchsbeginn mit Stickstoff gespült wurde. Der Ansatz wurde unter Rühren auf die jeweilige Temperatur aufgeheizt. Von einem Ausgang des Kolbens führte eine beheizte Leitung zu einer mit Trockeneis gekühlten Kühlfalle. Nach der Kühlfalle folgte, durch eine Rücklaufsperrung abgesichert, eine geregelte Vakuumpumpe.

Beispiel 1:

15

In der Kühlfalle wurden 21,22 g Methylacrylat und 0,13 g 4-Hydroxy-TEMPO vorgelegt. In dem Reaktionsgefäß wurde eine Mischung aus 21,80 g Adipinsäuredimethylester, 36,03 g Acrylsäure und 0,36 g 4-Hydroxy-TEMPO auf 50 °C aufgeheizt. Anschließend wurden 0,23 g konzentrierter Schwefelsäure zugegeben (t = 0 h) und der Druck im Reaktionsgefäß auf 10 kPa geregelt.

Nach 24 Stunden (t = 24 h) wurden aus dem Reaktionsgefäß und der Kühlfalle jeweils eine Probe gezogen und mittels eines HP 5890 Gaschromatographen mit einer HP5 Säule analysiert. Gleichzeitig wurde die Reaktionstemperatur auf 65 °C bei unverändertem Druck gesteigert. Nach 45 Stunden (t = 45 h) wurde eine Probe aus dem Reaktionsgefäß und nach 65 Stunden (t = 65 h) aus dem Reaktionsgefäß und der Kühlfalle jeweils eine weitere Probe gezogen und ebenso analysiert.

In Tabelle 1 sind die Gewichtsanteile in Prozent bezogen auf die Summe der Gewichte der genannten fünf Komponenten in den jeweiligen Proben angegeben.

35

Tabelle 1

Zeit	0 h	24 h	24 h	45 h	65 h	65 h
Probe	Reaktor	Reaktor	Kühlfalle	Reaktor	Reaktor	Kühlfalle
ACS-ME	0,0	1,0	100,0	0,9	0,0	5,1
ACS	47,8	44,2	0,0	41,6	30,9	94,9
ADS-DME	50,7	49,5	0,0	48,9	53,8	0,0
ADS-MME	1,5	5,0	0,0	8,1	14,2	0,0
ADS	0,0	0,3	0,0	0,6	1,2	0,0

45

Dabei weisen die Abkürzungen folgende Bedeutung auf:

ACS-ME	Acrylsäuremethylester
ACS	Acrylsäure
ADS-DME	Adipinsäuredimethylester
ADS-MME	Adipinsäuremonomethylester
5 ADS	Adipinsäure

Beispiel 2:

In dem Reaktionsgefäß wurde eine Mischung aus 21,78 g Adipin-
 10 säuredimethylester, 36,03 g Acrylsäure, 0,13 g Methanol und
 0,37 g 4-Hydroxy-TEMPO auf 65 °C aufgeheizt. Anschließend wurden
 5,01 g Lewatit S100 G1 in der H⁺-Form zugegeben (t = 0 h) und der
 Druck im Reaktionsgefäß auf 10 kPa geregelt.

15 Nach 24 Stunden (t = 24 h) wurden aus dem Reaktionsgefäß eine
 Probe gezogen gemäß Beispiel 1 analysiert. Gleichzeitig wurden
 0,13 g konzentrierte Schwefelsäure bei unverändertem Druck zuge-
 geben. Nach 48 Stunden (t = 48 h) wurde jeweils eine Probe aus
 dem Reaktionsgefäß und der Kühlfalle gezogen und ebenso analy-
 20 siert.

In Tabelle 2 sind die Gewichtsanteile in Prozent bezogen auf die
 Summe der Gewichte der genannten fünf Komponenten in den jeweili-
 gen Proben angegeben.

25

Tabelle 2

Zeit	0 h	24 h	48 h	48 h
Probe	Reaktor	Reaktor	Reaktor	Kühl- falle
30 ACS-ME	0,0	0,0	4,2	83,1
ACS	48,1	44,6	35,8	16,3
ADS-DME	50,4	52,1	22,2	0,0
ADS-MME	1,5	2,9	28,6	0,6
35 ADS	0,0	0,4	9,3	0,0

Beispiel 3:

In dem Reaktionsgefäß wurde eine Mischung aus 20,03 g Adipinsäu-
 40 remonomethylester, 36,03 g Acrylsäure, 0,14 g Methanol und 0,35 g
 4-Hydroxy-TEMPO auf 65 °C aufgeheizt. Anschließend wurden 0,24 g
 konzentrierter Schwefelsäure zugegeben (t = 0 h) und der Druck im
 Reaktionsgefäß auf 10 kPa geregelt.

45

Nach 25 Stunden ($t = 24$ h) wurden aus dem Reaktionsgefäß eine Probe gezogen gemäß Beispiel 1 analysiert. Nach 50 Stunden ($t = 50$ h) wurde jeweils eine Probe aus dem Reaktionsgefäß und der Kühlfalle gezogen und ebenso analysiert.

5

In Tabelle 3 sind die Gewichtsanteile in Prozent bezogen auf die Summe der Gewichte der genannten fünf Komponenten in den jeweiligen Proben angegeben.

10 Tabelle 3

Zeit	0 h	25 h	50 h	50 h
Probe	Reaktor	Reaktor	Reaktor	Kühl- falle
15 ACS-ME	0,0	1,2	1,5	42,1
ACS	50,5	46,2	43,7	57,8
ADS-DME	0,0	10,5	12,1	0,0
ADS-MME	47,9	32,0	28,3	0,0
ADS	1,6	10,1	14,5	0,0

20

25

30

35

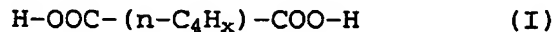
40

45

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung einer Dicarbonsäure der Formel (I)

5



mit

10

x: 6 oder 8

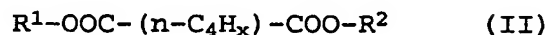
ausgehend von Acrylsäure

15

dadurch gekennzeichnet, daß man

a) einen Dicarbonsäurediester der Formel (II)

20



mit

x: 6 oder 8

25

R^1 , R^2 unabhängig voneinander C_1 -, C_2 -, C_3 -, C_4 -Alkyl, Aryl, Heteroaryl und gleich oder unterschiedlich sein können

30

mit Acrylsäure umgesetzt unter Erhalt einer Dicarbonsäure der Formel (I) und einem Gemisch von Acrylsäureester der Formel $\text{C}_2\text{H}_3\text{-COOR}^1$ und $\text{C}_2\text{H}_3\text{-COOR}^2$, wobei R^1 und R^2 die genannten Bedeutungen haben,

35

b) die in Schritt a) erhaltene Dicarbonsäure der Formel (I) aus dem in Schritt a) erhaltenen Reaktionsgemisch abtrennt,

40

c) die in Schritt a) erhaltenen $\text{C}_2\text{H}_3\text{-COOR}^1$, $\text{C}_2\text{H}_3\text{-COOR}^2$ oder deren Gemische unter Erhalt von n-Butendicarbonsäurediester dimerisiert und

45

d) die in Schritt c) erhaltenen Dicarbonsäurediester in die entsprechende Dicarbonsäure der Formel (I) spaltet.

2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei man die Spaltung von n-Butendicarbonsäurediester gemäß Schritt d) durchführt, indem man
- 5 den in Schritt c) erhaltenen n-Butendicarbonsäureester in Schritt a) zurückführt,
- diesen n-Butendicarbonsäurediester gemäß Schritt a) zu n-Butendicarbonsäure umsetzt und
- 10 in Schritt b) n-Butendicarbonsäure als Dicarbonsäure der Formel (I) erhält.
3. Verfahren nach Anspruch 1, wobei man in Schritt d) erhaltene n-Butendicarbonsäure hydriert unter Erhalt von Adipinsäure als Dicarbonsäure der Formel (I).
- 15
4. Verfahren nach Anspruch 1, wobei man die Spaltung von n-Butendicarbonsäurediester gemäß Schritt d) durchführt, indem man
- 20 den in Schritt c) erhaltenen n-Butendicarbonsäureester in Schritt a) zurückführt,
- diesen n-Butendicarbonsäurediester gemäß Schritt a) zu n-Butendicarbonsäure umsetzt,
- 25 in Schritt b) n-Butendicarbonsäure erhält und
- 30 diese n-Butendicarbonsäure hydriert unter Erhalt von Adipinsäure als Dicarbonsäure der Formel (I).
5. Verfahren nach Anspruch 1, wobei man
- 35 den in Schritt c) erhaltenen n-Butendicarbonsäurediester zwischen Schritt c) und d) hydriert unter Erhalt von Adipinsäurediester und
- in Schritt d) durch Spaltung des Adipinsäurediesters Adipinsäure als Dicarbonsäure der Formel (I) erhält.
- 40
6. Verfahren nach Anspruch 1, wobei man
- 45 den in Schritt c) erhaltenen n-Butendicarbonsäurediester zwischen Schritt c) und d) hydriert unter Erhalt von Adipinsäurediester,

die Spaltung des Adipinsäurediesters gemäß Schritt d) durchführt, indem man den erhaltenen Adipinsäurediester in Schritt a) zurückführt und gemäß Schritt a) zu Adipinsäure umsetzt und

5

in Schritt b) Adipinsäure als Dicarbonsäure der Formel (I) erhält.

7. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 6, wobei die Reste R^1 und R^2 unabhängig voneinander Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, n-Butyl, i-Butyl, s-Butyl oder t-Butyl sind.

10

8. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 7, wobei die Reste R^1 und R^2 gleich sind.

15

20

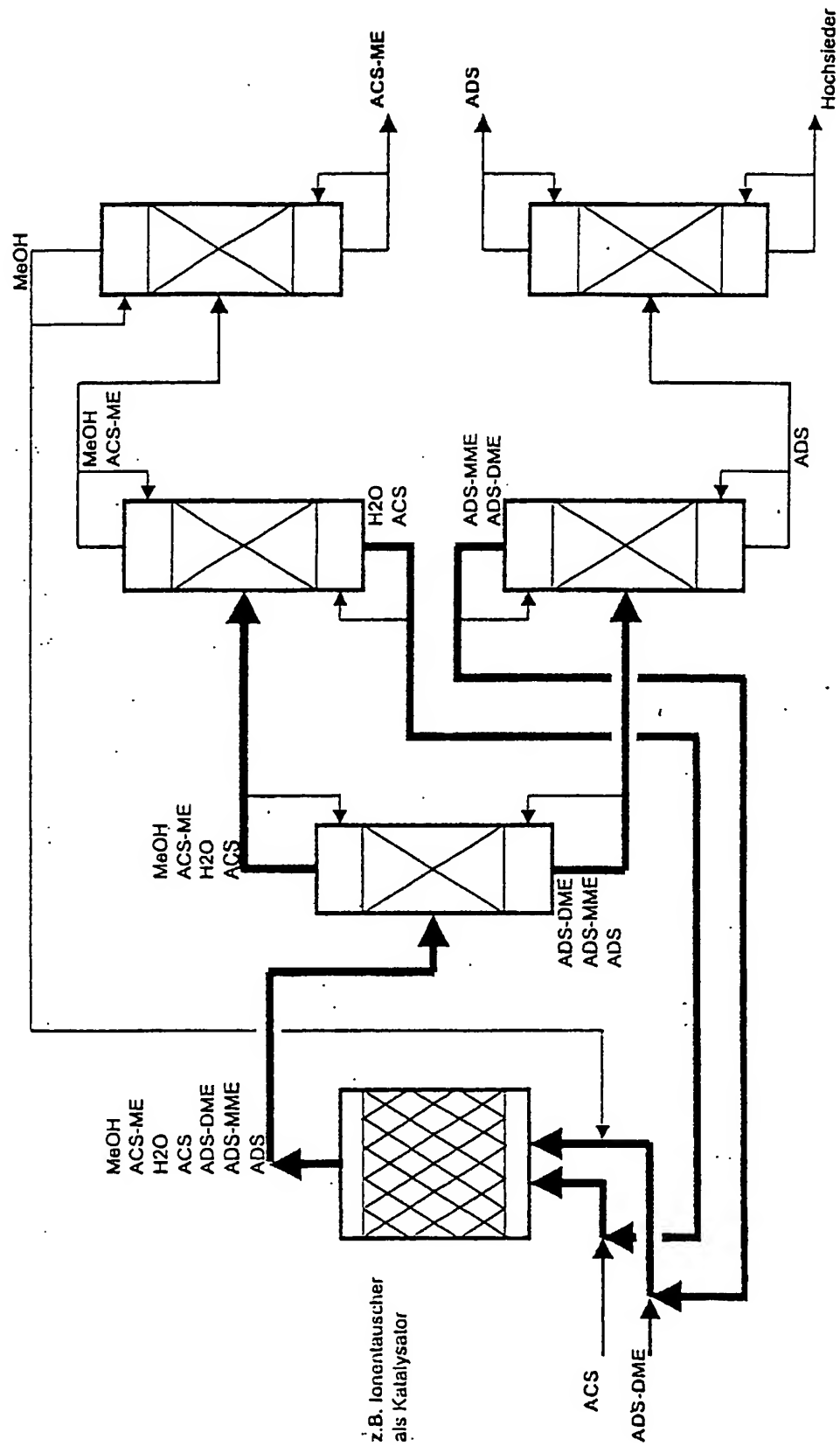
25

30

35

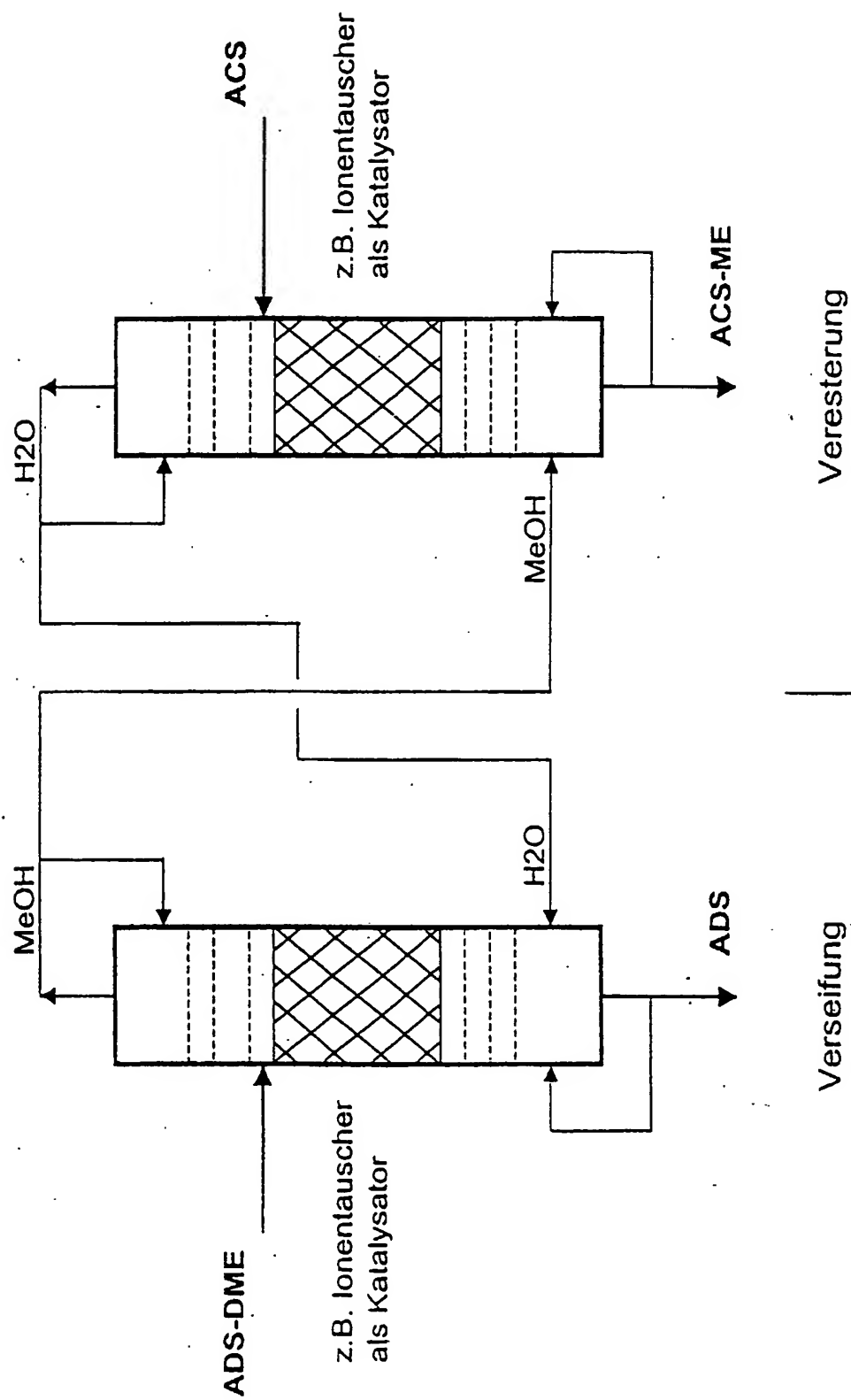
40

45

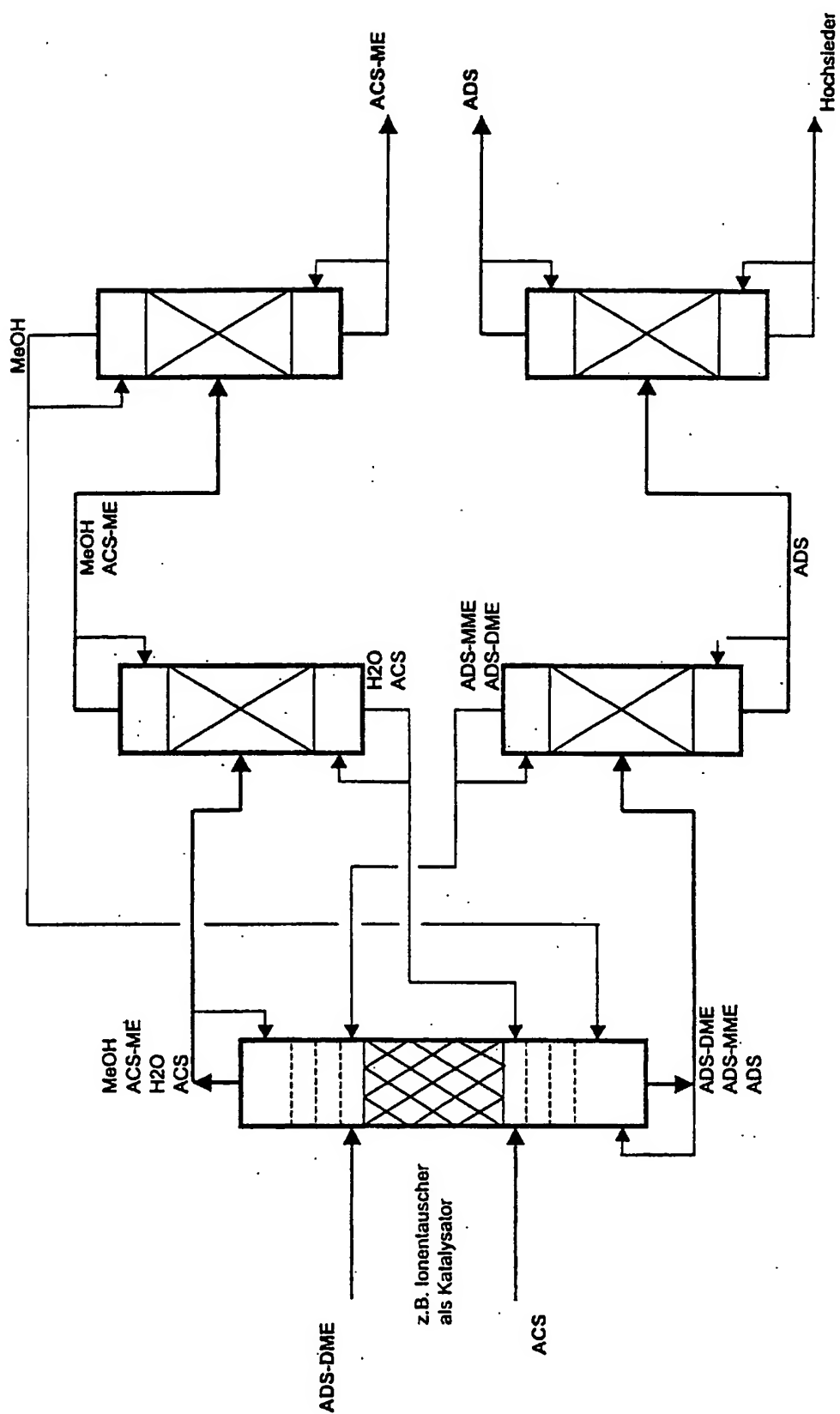


Zeichnung 1

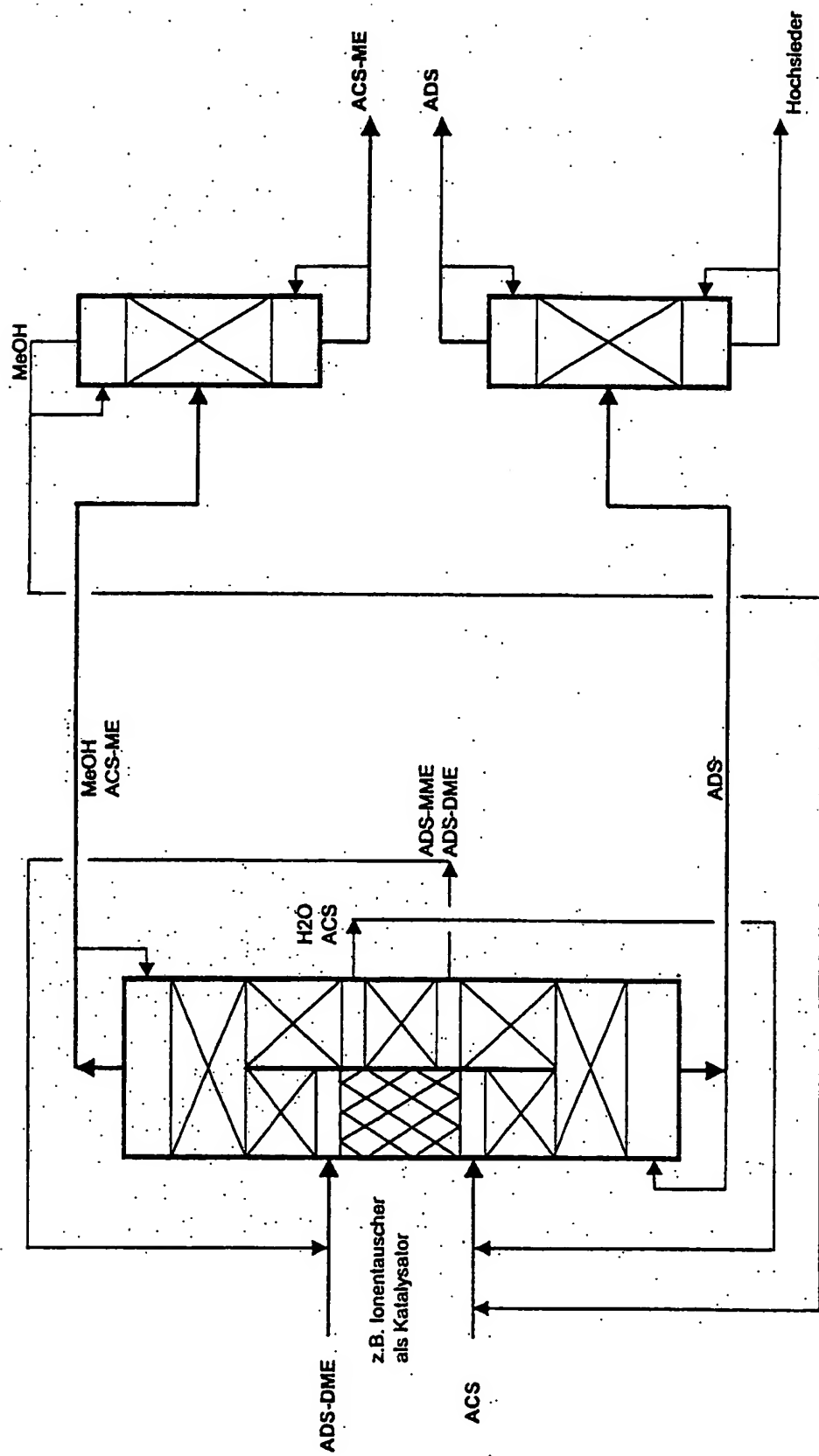
Zeichnung 2



Zeichnung 3



Zeichnung 4



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 03/07151

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C07C51/09 C07C67/10 C07C67/343 C07C67/303 C07C51/36

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C07C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 3 013 066 A (THOMAS ALDERSON) 12 December 1961 (1961-12-12) cited in the application examples 20,21 -----	1

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the International filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

25 September 2003

Date of mailing of the international search report

07/10/2003

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Delanghe, P

Information on patent family members

PCT/EP 03/07151

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (July 1992)

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internat. Pat. Anzeichen

PCT/EP 03/07151

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C07C51/09 C07C67/10 C07C67/343 C07C67/303 C07C51/36

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C07C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EP0-Internal

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 3 013 066 A (THOMAS ALDERSON) 12. Dezember 1961 (1961-12-12) in der Anmeldung erwähnt Beispiele 20,21 -----	1



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfindnerischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfindnerischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

25. September 2003

Absenddatum des Internationalen Recherchenberichts

07/10/2003

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Delanghe, P

INTERNATIONALES RESEARCHER-BERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Intern. Aktenzeichen

PCT/EP 03/07151

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 3013066	A	12-12-1961	KEINE